5293
P 30940
(1888) 3

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
Année 1887-1888. N° 5.

RECHERCHES SUR L'ACTION DES PHOSPHATES ALCALINS SUR QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le jeudi 19 *juillet* 1888

PAR

OUVRARD (Léon-Victor-René)
Né à Paris, le 5 mars 1860,
Licencié ès sciences physiques,
Lauréat de l'École.



JURY MM. RICHE, *Président*
PRUNIER, *Professeur.*
CHASTAING, *Agrégé.*

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
A. DAVY, Successeur de A. Parent
52, rue Madame et rue Corneille, 3

1888

P 5.293 (1888) 3

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1887-1888. N° 5.

RECHERCHES SUR L'ACTION

DES

PHOSPHATES ALCALINS

SUR QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le jeudi 19 *juillet* 1888

PAR

OUVRARD (Léon-Victor-René)
Né à Paris, le 5 mars 1860,
Licencié ès sciences physiques,
Lauréat de l'École.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

JURY MM. RICHE, *Président*
PRUNIER, *Professeur.*
CHASTAING, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

A. DAVY, Successeur de A. Parent

52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1888

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✻, ✪ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS...	MM. A. MILNE-EDWARDS, O ✻, ✪ I.	Zoologie.
	PLANCHON, ✻, ✪ I...........	Matière médicale.
	RICHE, ✻, ✪ I...............	Chimie minérale.
	JUNGFLEISCH, ✻, ✪ I........	Chimie organique.
	LE ROUX, ✻, ✪ I.............	Physique.
	BOURGOIN, ✻, ✪ I...........	Pharmacie galénique.
	MARCHAND, ✪ I.............	Cryptogamie.
	BOUCHARDAT, ✪ A...........	Hydrologie et minéralogie.
	PRUNIER, ✪ A...............	Pharmacie chimique.
	MOISSAN, ✻, ✪ A..	Toxicologie.
	GUIGNARD, ✪ A..............	Botanique.
	VILLIERS-MORIAMÉ, *agrégé*....	Chimie analytique. (*Cours complémentaire*.

Directeur honoraire: M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
Professeurs honoraires: MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O. ✻, ✪ I.
— CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD, ✪ A.
CHASTAING, ✪ A.

MM. QUESNEVILLE, ✪ A.
VILLIERS-MORIAMÉ.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. LEIDIÉ: 1re année........ Chimie.
LEXTRAIT, ✪ A.: 2e année Chimie.
HÉRAIL: 3e année........ Micrographie.

Bibliothécaire: M. DORVEAUX

RECHERCHES SUR L'ACTION

DES

PHOSPHATES ALCALINS

SUR QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES



INTRODUCTION.

La propriété que possèdent les oxydes métalliques de se dissoudre dans le sel de phosphore fondu a, depuis longtemps, été observée et mise à profit dans les réactions de l'analyse au chalumeau.

Les phosphates alcalins agissent de la même façon que le sel de phosphore.

Le résultat de cette action n'est pas une dissolution pure et simple, mais la formation de phosphates simples ou doubles que l'on peut mettre en évidence en traitant la masse fondue par un dissolvant approprié.

Quelques expérimentateurs ont déterminé, dans un certain nombre de cas, les produits qui se formaient dans ces circonstances : leurs recherches ont surtout porté sur l'action du sel de phosphore.

Nous allons passer rapidement en revue ce qui a été fait dans cet ordre d'idées :

Guyton de Morveau (1), le premier, constata qu'en fondant du sel de phosphore avec certains oxydes, tels que la baryte, on obtient une masse opaque.

Berzélius, dans son *Traite du chalumeau*, en parlant de l'emploi du sel de phosphore, déclare que la perle de ce sel devient généralement opaque quand elle a été saturée de certains oxydes.

Les premiers observateurs qui ont étudié les produits obtenus dans ces conditions sont d'abord Emerson (2), puis G. Rose (3), qui examinèrent les cristaux microscopiques qui se forment dans la perle de sel de phosphore.

C'est ainsi que G. Rose obtint la tridymite (4) par l'action du métaphosphate de soude sur la silice, et crut obtenir l'anatase (5), par l'action du même sel sur l'acide titanique.

Ebelmen (6) a reproduit quelques spinelles en dissolvant certains oxydes (un sesquioxyde avec un protoxyde) dans le phosphate de soude, et en maintenant le mélange fondu à la température des fours à porcelaine. A cette température élevée, le phosphate alcalin se volatilise lentement, en abandonnant des cristaux d'oxyde.

Plus récemment, M. Scheffer (7) a fait réagir le sel de

(1) Guyton de Morveau. *Gmelin Handbuch*, 6e édit., II, 1, 313, 489.

(2) Emerson. *Proceed. of the Am. Academy of sc. and art.*, t. VI, p. 476.

(3) G. Rose, *Journal für prak. Chem.*, t. CI, p. 217, t. CII, p. 397.

(4) G. Rose, *Verh. nat. hist. ver. prem.*, 1862, p. 129.

(5) Bericht deut. Chem. Gesell., 1869, p. 388.

(6) Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* (3) XXII, 211 et XXXIII, 34.

(7) Scheffer, *Liebigs Annalen der Chem.*, t. CXXXXV, p. 53.

phosphore fondu sur l'oxyde et le sulfate de zinc qui lui ont fourni le sel PhO^5, $2ZnO$, NaO.

M. Wunder (1) a établi un procédé pour reconnaître les divers oxydes d'après la forme des cristaux qui prennent naissance dans le sel de phosphore.

J'ai pu constater que cette méthode peut rendre d'utiles services, là où toute autre méthode qualitative serait d'un emploi presque impossible, comme par exemple dans le cas du mélange d'oxydes de terres rares.

M. A. Knop (2) a obtenu divers phosphates cristallisés par l'action du sel de phosphore sur le bioxyde d'étain, l'acide titanique et la zircone.

M. Jœrgensen (3) a examiné le sel double de fer et de soude qui prend naissance dans la fusion du sesquioxyde de fer avec le sel de phosphore.

M. Wallroth (4), dans un travail étendu sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes métalliques, a obtenu un certain nombre de sels doubles dont nous allons retrouver quelques-uns au cours de cette étude.

M. Troost et moi (5), dans le but de vérifier l'analogie signalée par divers auteurs entre la thorine et la zircone, avons étudié les produits que l'on obtient en faisant agir à température élevée sur ces terres et sur leurs sels les métaphosphates, les pyrophosphates et les orthophosphates de potasse et de soude.

J'ai cherché à étendre ces recherches aux principales familles d'oxydes métalliques, pensant qu'un travail

(1) Wunder, *Journal für prakt. Chem.* (2), t. I, p. 452.
(2) A. Knop, *Liebig's Annalen der Chem.*, t. CLVII, p. 363.
(3) Jærgensen, *Journal für prak. Chem.* (2), t. XVI, p. 342.
(4) K.-A. Wallroth, *Œfves. of Kongl. vet. akad. förh*, 1883, Heft 3-4.
(5) Troost et Ouvrard, *Compt. rend.*, t. CII, p. 1422, et t. CV, p. 30.

d'ensemble présenterait quelque intérêt, en faisant connaître de nouvelles analogies chimiques entre leurs composés correspondants.

Dans une première partie, j'ai étudié successivement l'action des phosphates alcalins sur les oxydes alcalino-terreux, sur les oxydes de la série magnésienne (magnésie, manganèse, zinc, nickel, cobalt, auxquels j'ai joint le cadmium), sur les métaux de la cérite (cérium, lanthane, didyme), et enfin sur les sesquioxydes (fer, chrôme, alumine).

Dans ces recherches, j'ai opéré non seulement sur les oxydes eux-mêmes, mais aussi sur quelques sels tels que les chlorures, phosphates ou sulfates, pour mieux établir certaines analogies et éclairer certaines réactions.

J'ai laissé de côté, pour le moment, les produits solubles qui prennent naissance, me bornant à indiquer seulement leur présence.

J'ai recherché si, dans la plupart des cas, la cristallisation ne serait pas améliorée par l'addition d'un fondant qui n'agisse pas chimiquement sur le mélange. J'ai constaté que les chlorures alcalins permettent, en général, d'avoir des cristaux plus nets, parce qu'avec les phosphates seuls, on se trouve réduit très souvent à cette alternative : ou bien d'employer peu d'oxyde, mais alors les produits obtenus sont solubles; ou d'employer l'oxyde en quantité suffisante, et alors les cristaux sont confus et enchevêtrés.

Mais il faut remarquer que le rôle du chlorure alcalin ne se borne pas à une action purement physique et qu'il se forme souvent des chlorophosphates.

Il y avait donc lieu d'étudier de plus près ces réactions et de déterminer l'influence des proportions de substances réagissantes.

De ces recherches, il résulte que l'on peut obtenir soit des phosphates simples ou doubles, soit des chlorophosphates, suivant la proportion de phosphate alcalin qui se trouve dans le mélange fondu de chlorure et d'oxyde.

Ces phénomènes ne sont autres que le résultat de l'extension aux mélanges fondus des lois de la dissociation et des équilibres chimiques qui s'appliquent aux corps en dissolution.

En faisant varier les conditions de l'expérience, nous avons pu obtenir un certain nombre de phosphates doubles cristallisés et aussi quelques phosphates simples intéressants, parmi lesquels nous citerons le phosphate tribarytique

$$PhO^5, 3\,BaO$$

qui n'avait pas encore été obtenu cristallisé.

Dans ce qui va suivre, nous allons énumérer les recherches concernant quelques métaux qui n'ont pu trouver place dans les groupes précédents.

Ce sont le cuivre, le plomb, l'urane et la glucine.

Avant de passer au détail des expériences, je dirai quelques mots des phosphates alcalins que j'ai employés soit seuls, soit combinés avec le chlorure alcalin correspondant.

Ces phosphates sont :

Le métaphosphate de potasse obtenu par calcination d'équivalents égaux de pyrophosphate de potasse anhydre et de phosphate d'ammoniaque ;

Le métaphosphate de soude (hexamétaphosphate de Fleitmann et Henneberg) par calcination du sel de phosphore ;

Les pyrophosphates de potasse et de soude, obtenus par calcination des phosphates neutres de ces mêmes bases;

Le phosphate tribasique de potasse préparé en fondant équivalents égaux de pyrophosphate et de carbonate de potasse ;

Le phosphate trisodique obtenu en faisant cristalliser le mélange d'équivalents égaux de soude pure et de phosphate neutre de soude.

Mode opératoire. — Le phosphate alcalin fondu est saturé d'oxyde à une température généralement assez élevée, sauf les cas que nous étudierons plus tard, puis le mélange limpide est maintenu quelque temps à une température plus basse, pour favoriser la cristallisation au sein du mélange fondu, et l'on s'arrange pour que le refroidissement soit progressif et très lent.

Le refroidissement et la cristallisation de certains sels nous ont même demandé jusqu'à quinze heures.

Avec les sels facilement fusibles comme le sel de phosphore, on constate souvent qu'en les maintenant pendant un temps très long à une température invariable, peu supérieure à leur point de fusion, la cristallisation s'effectue très lentement au sein de la masse fondue qui devient ensuite complètement opaque.

Si la cristallisation s'est effectuée avec lenteur, la masse reprise par l'eau abandonne des cristaux en général très nets. Si au contraire le refroidissement a été trop rapide, on n'obtient qu'une masse vitreuse très difficile à désagréger par l'eau, et abandonnant un produit sans forme cristalline reconnaissable.

Quels que soient les soins que l'on prenne, la cristallisation de quelques-uns des produits dont nous allons par-

ler, notamment ceux de plomb, est fort difficile, et certaines opérations ont dû être recommencées un grand nombre de fois avant d'arriver à donner un produit homogène, au microscope et à l'analyse.

J'ai indiqué la densité et quelques-unes des propriétés de ceux des composés obtenus qui m'ont paru les plus intéressants.

Disons un mot de la partie analytique de ce travail.

Les analyses ont été effectuées autant que possible, pour le même produit, par plusieurs méthodes se contrôlant l'une l'autre, surtout pour l'acide phosphorique.

D'une façon générale, l'acide phosphorique a été dosé en liqueur acide, par le procédé de Sonnenschein au molybdate d'ammoniaque, en recueillant le précipité de phosphomolybdate sur un filtre, le dissolvant dans l'eau ammoniacale, et précipitant l'acide phosphorique par la mixture magnésienne.

Ce procédé, qui est d'une application générale, a pu être employé dans tous les cas.

Mais nous avons pu aussi nous servir de procédés spéciaux, souvent d'une application plus facile, et que nous indiquerons avec détails, dans chaque cas particulier.

L'oxyde métallique peut être dosé facilement dans le cas du cuivre et du plomb, avec un peu plus de difficulté dans le cas de l'urane et de la glucine. Nous reviendrons sur ces dosages en temps et lieu.

Enfin la potasse a été dosée par le procédé au chlorure de platine, modifié par MM. Corenwinder et Contamine, qui est d'un emploi fort commode dans les cas complexes que nous avons rencontrés.

Pour cela, le mélange à étudier, débarrassé de son acide phosphorique et de son oxyde métallique, mais contenant

des sels ammoniacaux, de la magnésie et de la potasse, est évaporé à sec et calciné à basse température pour chasser les sels ammoniacaux, puis repris par l'eau chaude légèrement acidulée par l'acide chlorydrique et évaporé au bain-marie en présence d'un excès de bichlorure de platine, en prenant les précautions que recommandent les auteurs du procédé. Le mélange refroidi est repris par l'alcool éthéré, qui dissout le chlorure de platine en excès, le résidu est repris par l'eau bouillante, et, dans cette solution, le platine est précipité à l'état métallique par le formiate de soude à l'ébullition. Le platine, lavé à l'eau bouillante acidulée, est pesé après calcination.

Cette méthode, qui est très exacte, permet de ne pas s'occuper des sels étrangers (sulfate de magnésie, etc.,) qui peuvent se trouver dans le mélange.

Le soude n'a pu être dosée directement que dans un petit nombre de cas que nous étudierons successivement.

Ce travail a été exécuté à la Faculté des Sciences dans le laboratoire de M. Troost. Qu'il me soit permis de sai si cette occasion de lui exprimer ma reconnaissance pour les bienveillants conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

CUIVRE

Analyse. Les composés obtenus avec le cuivre sont facilement solubles dans les acides. Ils ont été analysés de la façon suivante :

La matière, dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. En s'aidant de la chaleur on arrive à rassembler le précipité qui se laisse filtrer avec facilité. Le précipité de sulfate de cuivre est lavé avec de l'eau chaude contenant de l'hydrogène sulfuré, puis on le dessèche.

Le précipité est séparé du filtre que l'on calcine à part, puis le sulfure est chauffé avec les cendres du filtre et un peu de soufre dans un creuset de porcelaine traversé par un courant de gaz hydrogène.

On obtient ainsi le cuivre à l'état de sulfure en Cu^2S On sait d'ailleurs que ce sulfure contient la même proportion de cuivre que l'oxyde CuO qui se forme par calcination du sulfure à l'air. L'oxydation partielle du produit est par suite sans inconvénient.

On fait bouillir la liqueur filtrée d'où le cuivre a été précipité pour chasser l'hydrogène sulfuré, on ajoute même à cette liqueur quelques gouttes d'acide sulfurique et on prolonge l'ébullition, afin d'amener l'acide phosphorique à l'état tribasique, au cas où l'on aurait affaire à un pyrophosphate. On précipite alors l'acide phosphorique par la mixture magnésienne, après avoir saturé l'excès d'acide par l'ammoniaque.

La potasse a été dosée selon le proeédé que nous avons indiqué précédemment.

Nous allons d'abord eonsidérer l'action des phosphates de potasse en commençant par le métaphosphate, puis nous étudierons l'aetion des phosphates de soude.

Phosphates de potasse.

Métaphosphate. — Le métaphosphate de potasse fondu dissout facilement l'oxyde de cuivre ou son carbonate; la cristallisation du produit est, par suite, rendue assez difficile, mais elle peut être réalisée cependant avec succès.

La manière la plus simple d'isoler le produit est de traiter la masse fondue et froide par l'ammoniaque étendue de trois fois son volume d'eau.

Dans ces conditions, le métaphosphate de potasse, qui est peu soluble dans l'eau pure, se dissout aisément en abandonnant le sel cristallisé.

Caractères cristallographiques. — Larges lamelles bleu verdâtre, dépolarisant énergiquement la lumière, présentent des extinctions exclusivement obliques.

En étudiant de près ces cristaux on reconnaît qu'il y a deux séries d'extinctions formant des angles différents avec le plan de polarisation. Ces cristaux sont donc très probablement des prismes anorthiques, aplatis suivant g^1.

En lumière convergente, on voit deux axes optiques assez écartés, mais dont nous n'avons pu mesurer l'angle.

Analyse. — L'analyse de ces cristaux a été conduite comme nous l'avons indiqué précédemment : nous n'y reviendrons pas.

Elle conduit à la formule 3 PhO^5, 8 CuO,KO.

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	3 PhO^5, 8 CuO, KO.
PhO^5....	36,57	36,34	36,72
CuO.....	56,66	55,04	55,17
KO......	8,41	8,34	8,11
	100,64	99,72	100,00

Ils sont insolubles dans l'ammoniaque, très solubles dans les acides étendus.

Leur densité est 3,8 prise à 20°.

Pyrophosphate de potasse. Le pyrophosphate de potasse dissout abondamment l'oxyde de cuivre, en donnant un produit qui cristallise avec quelque difficulté.

On obtient des prismes bleu clair, transparents, mêlés quelquefois de grains opaques dont on les débarrasse facilement par lévigation.

Caractères cristallographiques. Prismes transparents, dépolarisant la lumière, extinctions obliques, probablement clinorhombiques.

L'analyse leur donne la formule PhO^5,2 CuO, KO.

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	PhO^5, 2 CuO, KO.
PhO^5....	35,80	36,12	35,95
CuO.....	40,61	40,27	40,25
KO......	23,10	23,06	23,80
	99,51	99,45	100,00

Ils sont solubles dans les acides étendus, et aussi dans l'ammoniaque. D'ailleurs, dans ce cas-ci, nous n'avons pas

eu besoin de les traiter par l'ammoniaque pour les isoler, attendu que le pyrophosphate de potasse est beaucoup plus soluble dans l'eau que le métaphosphate.

Une partie du cuivre passe dans les eaux de lavage à l'état de produit soluble.

Densité de ce sel, 3, 2 à 20°.

M. H. Grandeau (1) a obtenu un sel ayant la formule précédente par une méthode due à M. H. Debray qui consiste à décomposer les phosphates métalliques par le sulfate de potasse au rouge vif. Mais M. Grandeau n'a pu préparer qu'un sel impur contenant plus d'acide phosphorique et moins de potasse que n'en exige la formule.

L'addition de chlorure de potassium au mélange fondu d'oxyde et de phosphate alcalin favorise la cristallisation et la facilite beaucoup.

Le rôle du chlorure alcalin n'est pas ici celui d'un pur fondant, car on sait que le chlorure de potassium réagit sur l'oxyde de cuivre, au rouge, pour donner de la potasse et du chlorure de cuivre. On voit en effet la flamme prendre une coloration bleue due à la volatilisation du chlorure de potassium entraînant du chlorure de cuivre.

En reprenant par l'eau, on obtient de l'oxyde de cuivre hydraté, résultant de la réation de la potasse sur le chlorure de cuivre dissous.

On élimine facilement cet oxyde de cuivre par lévigation ; mais pour obtenir de plus beaux cristaux, il vaut mieux dissoudre l'oxyde de cuivre ou son carbonate dans le phosphate alcalin fondu pur, puis refondre le tout dans le chlorure de potassium.

En effet, le chlorure de potassium n'agit pas de la

(1) H. Grandeau. *Ann. Chim. Phys.* (6), t. VIII, p. 193.

même façon sur le phosphate de cuivre que sur l'oxyde : sur le phosphate il donne simplement le sel double.

$$PhO^5, 2\,CuO, KO$$

probablement d'après la réaction :

$$PhO^5, 3\,CuO + KCl = PhO^5, 2\,CuO, KO + Cu\,Cl$$

dans laquelle il n'y a pas de potasse mise en liberté.

Nous n'avons pu obtenir de chlorophosphate avec le cuivre.

Le phosphate de cuivre précipité se comporte comme l'oxyde et fournit également le sel $PhO^5,2CuO,KO$.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tribasique de potasse PhO^5, 3KO fondu au rouge vif donne avec l'oxyde de cuivre deux sortes de produits :

1. En employant une quantité peu considérable d'oxyde de cuivre (mais cependant suffisante pour que tout ne se dissolve pas, quand on reprend par l'eau), on obtient le sel précédent :

$$PhO^5, 2\,CuO, KO.$$

La cristallisation de ce sel n'est pas d'ailleurs très facile dans le phosphate tripotassique et les cristaux sont peu nets, mais l'analyse du produit démontre que l'on a bien affaire au sel précédent.

2. Si on augmente la quantité d'oxyde de cuivre employé, on ne tarde pas à voir se former à la surface du bain et sur les parois du creuset un dépôt de matière opaque, qui va en augmentant peu à peu.

Après le refroidissement, on obtient des cristaux assez volumineux dont l'analyse démontre la formule Cu^2O.

Caractères cristallographiques. — Octaèdres rouges, transparents, n'agissant pas sur la lumière polarisée, souvent empilés les uns sur les autres, identiques d'aspect à la cuprite déjà obtenue par divers expérimentateurs, notamment par M. Riban.

En dissolvant ces cristaux dans l'acide chlorhydrique concentré, en opérant à l'abri de l'air, si on reprend par l'eau, on obtient un précipité blanc de sous-chlorure de cuivre.

L'*analyse* de ce composé a été faite, soit en faisant passer le sous-chlorure de cuivre précédent à l'état de bichlorure, que l'on précipite par l'hydrogène sulfuré, soit en calcinant simplement à l'air le sous-oxyde, qui ne tarde pas à se transformer en oxyde, CuO.

Voici les résultats obtenus par les deux procédés :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	Cu^2O
Cu...	88,7	»	89
O....	»	10,3	11
			100

La densité de ce composé est 5, 4 à 20°. La densité de la cuprite artificielle est comprise entre 5, 3 et 5, 5.

Avec les cristaux rouges et transparents, se trouvent mêlés d'autres cristaux noirs et brillants, que nous avons séparés à la main et qui ne contiennent pas d'acide phosphorique.

Leur petite quantité n'a pas permis d'en faire une analyse complète, mais on ne peut les rapporter qu'à l'oxyde de cuivre CuO.

Le fait de la production du sous-oxyde de cuivre ne peut être attribué qu'à la réduction de l'oxyde par les gaz de la combustion.

PHOSPHATES DE SOUDE

Nous allons suivre pour les sels de soude, une marche parallèle à celle suivie pour les sels de potasse.

Métaphosphate de soude. — M. Wallroth a obtenu avec le sel de phosphore fondu et l'oxyde de cuivre le phosphate.

$$2\,PhO^5,\ 3\,CuO,\ 3\,NaO$$

I. — J'ai reproduit ce composé sous forme de prismes légèrement dichroïques, bleu et bleu lavande, dépolarisant la lumière, probablement clinorhombiques.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

	Trouvé I	Calculé pour 2 PhO⁵, 3 CuO, 3 NaO
PhO^5.........	40,11	40,17
CuO	33,28	33,52
NaO (par diff.).	26,61	26,31
		100,00

Leur densité à 20° est 3, 1.

II. — Si on augmente la proportion d'oxyde de cuivre, on obtient le produit suivant, que nous allons décrire à propos du pyrophosphate de soude.

Pyrophosphate de soude. — Le pyrophosphate de soude donne avec l'oxyde ou le carbonate de cuivre, le phosphate double :

$$PhO^5,\ 2\,CuO,\ NaO$$

qui répond au sel correspondant de potasse.

Caractères cristallographiques. — Prismes dépolarisant la lumière, brisés, groupés suivant deux directions rectangulaires, extinctions obliques.

La cristallisation est fort difficile à cause de la fusibilité de ce sel.

Ce n'est qu'en saturant le pyrophosphate de soude avec de l'oxyde de cuivre, que l'on obtient des cristaux nets.

Le métaphosphate de soude donne ce même produit quand on le sature d'oxyde au rouge vif. Les cristaux obtenus sont plus nets que les précédents.

Voici les résultats fournis par l'analyse:

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$PhO^5, 2\,CuO, NaO$
PhO^5........	43,89	43,67	44
CuO,..........	38,85	39,19	39
NaO (par diff.)..	17,26	17,14	17
			100

Ces cristaux sont fusibles, très solubles dans les acides. Leur densité à 20° est 3, 0 environ.

L'addition de chlorure de sodium améliore un peu la cristallisation.

Nous pouvons répéter dans ce cas tout ce que nous avons dit sur l'action des chlorures alcalins à propos du sel de potasse correspondant.

Le phosphate de cuivre se comporte comme l'oxyde et donne les mêmes produits.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique $PhO^5,3NaO$ est peu fusible. On est obligé pour le fondre d'employer le four Leclerq et Forquignon. A cette température, il n'est pas facile de suivre la dissolution de l'oxyde dans le sel fondu.

Cependant voici les résultats obtenus :

Le phosphate trisodique employé pur ne nous a pas fourni avec l'oxyde de cuivre de phosphate double, mais seulement un mélange de protoxyde et de sous-oxyde de cuivre cristallisés.

Ces cristaux étaient mêlés d'une certaine quantité de matière jaunâtre, amorphe, que l'on enlève facilement par décantation et qui est probablement un phosphate double.

L'addition de chlorure de sodium empêche la formation de l'oxyde cristallisé, et donne, quand le chlorure est en quantité suffisante, le sel $PhO^5,2CuO,NaO$.

En résumé, l'oxyde de cuivre fournit avec la potasse les deux phosphates doubles :

$$3\,PhO^5,\ 8\,CuO,\ KO \text{ et } PhO^5,\ 2\,CuO,\ KO\,;$$

et avec la soude les deux sels :

$$2\,PhO^5,\ 3\,CuO,\ 3\,NaO \text{ et } PhO^5,\ 2\,CuO,\ NaO$$

et en outre on obtient les oxydes CuO et Cu^2O cristallisés.

Ces produits rapprochent le cuivre des bioxydes tels que la zircone, la thorine, et le bioxyde d'étain qui donnent aussi, ainsi que M. Troost et moi (1) l'avons fait voir, des sels de la forme.

$$3\,PhO^5,\ 4\,MO^2,\ KO \text{ et } 4\,PhO^5,\ 3\,MO^2,\ 6\,NaO.$$

(1) Troost et Ouvrard. *Comptes rendus*, t. CII, p. 1422 et t. CV, p. 30.

PLOMB

Analyse. — Les phosphates simples ou doubles obtenus avec l'oxyde de plomb ont été dosés de la manière suivante :

La matière est dissoute dans l'acide nitrique à une douce chaleur. On étend d'eau pour avoir une solution bien limpide et être sûr que tout est bien dissous, parce qu'il ne faut pas oublier que le nitrate de plomb est presque insoluble dans l'acide nitrique.

On ajoute de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, tant qu'il se forme un précipité, on en emploie même un léger excès, puis on évapore au bain-marie, de façon à chasser l'acide nitrique.

La liqueur froide et le précipité sont ensuite additionnés d'alcool, en mettant environ deux volumes d'alcool pour un volume de liqueur. Il importe que tout l'acide nitrique ait été expulsé, parce qu'en additionnant le mélange d'alcool il pourrait alors se faire un abondant dégagement de vapeurs nitreuses avec des projections, par la réaction du mélange d'acides nitrique et sulfurique sur l'alcool.

Le sulfate de plomb insoluble dans l'eau alcoolisée est recueilli sur un filtre et lavé avec un mélange de trois volumes d'alcool à 95° et de un volume d'eau.

Les eaux de lavage sont portées à l'ébullition pour chasser l'alcool, on maintient ensuite l'ébullition un certain temps, une ou deux heures par exemple, pour trans-

former l'acide phosphorique en acide orthophosphorique, ce qui s'effectue aisément en présence de l'acide sulfurique, employé en excès.

L'acide phosphorique est dosé par le mélange magnésien, comme nous l'avons indiqué précédemment; puis dans la liqueur filtrée, on dose la potasse par le procédé Corenwinder et Contamine, après élimination des sels ammoniacaux.

J'ai cherché à doser directement la soude de la manière suivante :

On traite la liqueur faiblement acide par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb. Après élimination de l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on traite par le nitrate de bismuth qui enlève l'acide phosphorique.

Il importe que dans le traitement par l'acide sulfhydrique la liqueur ne s'échauffe pas, pour éviter la formation d'acide sulfurique aux dépens de l'acide nitrique, attendu que cet acide sulfurique précipiterait une partie du bismuth.

Après l'élimination de l'acide phosphorique, on enlève l'excès de bismuth par l'acide sulfhydrique, on ajoute un excès d'acide sulfurique et on évapore au bain de sable, avec précaution, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées blanches. Ayant ainsi chassé la plus grande partie de l'acide sulfurique en excès, on ajoute peu à peu du carbonate d'ammoniaque, et on calcine jusqu'à ce que tout le bisulfate de soude ait été transformé en sulfate neutre, et l'on pèse à cet état.

Ce mode de dosage est assez long, mais c'est le seul que nous ayons pu appliquer avec succès.

Il faut remarquer que ce procédé peut s'appliquer également au cuivre.

Nous allons étudier pour le plomb les divers composés dans le même ordre que celui suivi pour le cuivre, en commençant par les sels de potasse.

PHOSPHATES DE POTASSE

Métaphosphate. — Le métaphosphate de potasse dissout facilement l'oxyde de plomb en donnant après refroidissement une masse d'un blanc nacré, dans laquelle apparaissent des aiguilles brillantes.

En reprenant par l'eau bouillante, on isole des prismes du pyrophosphate de plomb, exempt d'alcali :

$$PhO^5, 2\,PbO$$

qui n'a pas encore été obtenu cristallisé anhydre.

Caractères cristallographiques. — Prismes incolores, transparents, généralement nets, dépolarisant la lumière, orthorhombiques, isomorphes des pyrophosphates de baryte et de strontiane.

Ils sont assez facilement solubles dans l'acide nitrique ; les acides très étendus, même l'acide acétique les attaquent rapidement en les rendant opaques.

Facilement fusibles.

Densité 5,8 à 20°.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$PhO^5, 2\,PbO$
PhO^5..	23,89	23,60	24,07
PbO...	75,70	75,66	75,93
	99,59	99,26	100,00

Le phosphate de plomb se comporte comme l'oxyde et donne le même produit.

L'addition de chlorure de potassium donne naissanee à des produits différents sur lesquels nous allons nous étendre à propos du pyrophosphate de potasse.

Pyrophospate de potasse. — Le pyrophosphate de potasse saturé d'oxyde de plomb à la température du rouge, fournit un produit cristallin, transparent, faeilement fusible, soluble dans les acides étendus, altérable par l'eau bouillante qui le rend opaque.

C'est le phosphate double

$$PhO^5, 2\,PbO, KO$$

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$PhO^5, 2\,PbO, KO$
PhO^5..	20,27	20,34	20,73
PbO ...	65.29	65,18	65,41
KO	13,53	13,36	13,86
	99,09	98,98	100,00

Il ne nous a pas été possible de déterminer la forme cristalline de ee composé.

Le ehlorure de potassium ne favorise pas la cristallisation parce que le sel obtenu est plus fusible que le chlorure de potassium.

Le phosphate de plomb donne avec le pyrophosphate de potasse le produit précédent.

L'emploi du ehlorure alcalin permet d'obtenir des produits différents : j'ai constaté que si la proportion de pyrophosphate de potasse est inférieure à 40 p. 100, la quantité de phosphate de plomb étant elle-même inférieure à 4 p. 100, on obtient des lamelles de pyromorphite

$$PhO^5, 3\,PbO + \frac{1}{3}\,Pb\,Cl.$$

si la quantité de $PO^5,2KO$ est supérieure à 40 p. 100, pour cette quantité précédente de phosphate de plomb, on obtient le sel :

$$PhO^5, 2\,PbO, KO.$$

Le chlorure de plomb donne avec le phosphate de potasse d'abord le sel qui précède, ensuite la pyromorphite s'il est en excès.

Le sulfate de plomb est décomposé par le pyrophosphate de potasse, qui donne le phosphate

$$PhO^5, 2\,PbO, KO.$$

Le sulfate de plomb se rapproche par suite de ceux de chaux, de strontiane et de baryte qui sont aussi décomposés totalement par le pyrophosphate de potasse.

Orthophosphate de potasse. — Nous n'avons pu obtenir avec le phosphate tribasique de potasse et l'oxyde ou le phosphate de plomb, que le sel double précédent

PHOSPHATES DE SOUDE.

Métaphosphate de soude. — 1. L'oxyde de plomb dissous dans le métaphosphate de soude fondu, au rouge sombre, abandonne des cristaux visibles à l'œil nu, du composé :

$$9\,PhO^5, 10\,PbO, 8\,NaO.$$

Caractères cristallographiques. — Larges lamelles transparentes, présentant le phénomène de la croix noire et des anneaux, probablement hexagonales.

Densité 4,4 à 20°.

Cristaux fusibles, solubles dans les acides.

La formule de ce composé est complexe, mais elle n'est pas unique. En effet, la chaux, la magnésie, les oxydes de cobalt et de nickel donnent aussi, dans les mêmes circonstances, des pyrophosphates doubles de la forme :

$$9\ PhO^5,\ 10\ MO,\ 8\ NaO.$$

Voici les nombres fournis par l'analyse :

	Trouvé			Calculé pour
	I	II	III	9 PhO^5, 10 PbO, 8 NaO.
PhO^5....	31,48	31,54	»	31,84
PbO.....	55,58	55,70	»	55,81
NaO.....		»	»	1235
				100,00

Ce phosphate double rapproche le plomb de la chaux.

2. En employant une plus grande quantité d'oxyde de plomb, on obtient des prismes du sel :

$$PhO^5,\ 2\ PbO$$

que nous avons déjà étudié précédemment.

L'analyse fournit les mêmes résultats. Ce composé rapproche au contraire le plomb de la baryte.

L'emploi du chlorure de sodium produit, comme nous l'avons vu précédemment, des chlorophosphates.

Il en est de même toutes les fois que le produit de la réaction primitive est un phosphate simple, et que les chlorophosphates peuvent prendre naissance par la réaction d'un chlorure alcalin sur un phosphate métallique, comme cela a lieu pour le plomb.

Pyrophosphate de soude. — Le pyrophosphate de soude fournit de petits prismes du sel

$$PhO^5,\ 2\ PbO,\ NaO$$

Caractères. — Prismes brillants, transparents, probablement clinorhombiques, assez difficiles à obtenir, quelquefois en lamelles micacées, brillantes.

Cristaux très solubles dans les acides, altérables par les acides faibles étendus, fusibles.

Ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé			Calculé pour
	I	II	III	PhO^5, 2 PbO, NaO.
PhO^5...	21,46	21,54	»	21,78
PbO.....	68,32	68,38	»	68,71
NaO.....	»	»	9,24	9,51
				100,00

L'addition de chlorure de sodium en quantité ménagée permet d'obtenir de plus beaux cristaux.

Un excès de chlorure de sodium détermine la formation de prismes de chlorophosphate de plomb.

Nous devons insister sur ce point, attendu que généralement quand on n'avait pas de phosphate simple dans le mélange fondu, ou que le produit que l'on devait obtenir n'était pas lui-même un phosphate simple, l'addition de chlorure alcalin ne déterminait pas la formation de chlorophosphate, en quelque excès que le chlorure fût employé.

Le phosphate de plomb donne les mêmes produits que l'oxyde ou le carbonate.

La présenee d'une faible quantité de chlorure alcalin détermine la formation de chlorophosphate.

Le chlorure de plomb donne exclusivement du chlorophosphate, si le phosphate alcalin n'est pas en grand excès.

La sulfate de plomb est aussi décomposé par le pyrophosphate de soude et donne les mêmes produits que l'oxyde.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique donne avec l'oxyde de plomb le sel PhO^5, 2 PbO, Na O, mais mal cristallisé, et en général fort peu net.

L'analyse de ce produit fournit les mêmes résultats que précédemment.

En résumé, le plomb se rapproche des métaux alcalinoterreux, plus qu'aucun des autres métaux que nous avons étudiés.

Il fournit en effet avec les phosphates de potasse, les deux sels :

$$PhO^5, 2\,PbO \quad \text{et} \quad PhO^5, 2\,PbO, KO$$

tandis que la baryte et la strontiane fournissent :

$$PhO^5, 2\,BaO \quad \text{et} \quad PhO^5, 2\,BaO, KO$$

$$PhO^5, 2\,SrO \quad \text{et} \quad PhO^5, 2\,SrO, KO.$$

la chaux donne aussi :

$$PhO^5, 2\,CaO, KO.$$

Mais les phosphates tribasiques des alcalinoterreux ne sont obtenus qu'avec le phosphate tripotassique et non avec le pyrophosphate de potasse.

De même, avec les phosphates de soude on a :

$$9\,PhO^5, 10\,PbO, 8\,NaO \quad \text{et} \quad PhO^5, 2\,PbO, NaO$$

tandis que la chaux donne aussi :

$$9\,PhO^5, 10\,CaO, 8\,NaO \quad \text{et} \quad PhO^5, 2\,CaO, NaO.$$

URANE

Analyse. — Le phosphate d'urane est d'une analyse assez diffieile. Les méthodes de séparation de l'urane et de l'acide phosphorique sont peu nombreuses : la préeipitation de la solution faiblement ehlorhydrique du phosphate par l'aeétate de soude, en particulier, ne donne que des résultats très imparfaits.

M. H. Grandeau (1) dans l'analyse d'un phosphate d'urane et de potasse a été réduit à doser l'urane par différence.

Voiei la méthode à laquelle je me suis arrêté et qui m'a fourni de bons résultats. Le prineipe en est dû à Reichardt ;

La matière étant dissoute dans l'acide chlorhydrique, on ajoute du earbonate de soude. Il se produit un préeipité de sesquioxyde d'urane, soluble dans un excès de réactif.

Dans la liqueur alcaline, on dose l'aeide phosphorique par le sulfate de magnésie ammoniaeal. Après vingt-quatre heures de repos on filtre, on lave à l'eau ammoniacale, on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée, on chasse l'ammoniaque par la chaleur.

On détruit l'uranate de soude, qui existe dans la liqueur, par l'aeide chlorhydrique, et on préeipite l'urane par l'ammoniaque à l'ébullition, à l'état de sesquioxyde d'urane.

L'urane et ensuite lavée à l'eau bouillante, calcinée et pesée à l'état d'oxyde $U^3 O^4$.

(1) H. Grandeau. *Ann. chim. phys.* (6), t. VIII, p. 225.

Si le phosphate à analyser n'est pas à l'état tribasique, précipitable directement par la mixture magnésienne, il est préférable d'opérer ainsi :

La matière est fondue au creuset de platine ave 4 fois son poids de carbonate de soude pur. On obtient un verre transparent, jaune, que l'on reprend par l'eau, dans laquelle tout se dissout. En effet, il s'est formé du phosphate de soude soluble, ainsi que de l'uranate de soude insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans le carbonate de soude en excès.

On précipite ensuite l'acide phosphorique, qui a été ramené à l'état tribasique, comme précédemment.

La potasse a été dosée par la méthode habituelle au formiate de soude.

L'oxyde d'urane que j'ai employé est le sexquioxyde précipité U^2O^3.

PHOSPHATES DE POTASSE.

Métaphosphate de potasse. — Le sesquioxyde d'urane dissous dans le métaphosphate de potasse abandonne par refroidissement des cristaux du pyrophosphate

$$PhO^5, U^2O^3, KO$$

car l'on sait que le radical U^2O^3 se comporte toujours dans les réactions comme un protoxyde, aussi l'appelle-t-on oxyde d'uranyle.

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	PhO^5, U^2O^3, KO
PhO^5...	27,02	26,85	27,09
U^2O^3...	54,51	54,62	54,97
KO.....	17,48	17,50	17,94
	99,01	98,97	100,00

L'analyse, conduite comme nous l'avons indiqué, nous a fourni les nombres qui précèdent.

Caractères cristallographiques. — Prismes jaunes, transparents, très biréfringents, dichroïques, orthorhombiques, extinctions parallèles aux axes.

Densité : 4,2 à 20°.

L'addition de chlorure de potassium favorise la cristallisation, et permet d'obtenir de belles aiguilles, presque mesurables.

L'emploi d'un excès de chlorure alcalin doit être évité, car M. A. Ditte (1) a fait voir que le sesquioxyde d'urane se dissout dans le chlorure de potassium fondu pour donner de l'uranate de potasse.

Les cristaux d'uranate de potasse sont d'ailleurs très faciles à distinguer des précédents, car ils se présentent en paillettes jaunes, semblables à l'iodure de plomb.

Pyrophosphate de potasse. — Le pyrophosphate de potasse donne avec le sesquioxyde d'urane des cristaux développés, jaune verdâtre, du composé :

$$PhO^5, 2\,U^2O^3, KO$$

que M. H. Grandeau (2) a aussi obtenu par la méthode dont nous avons déjà parlé, en cristaux excessivement petits, les uns tabulaires, les autres allongés et plus ou moins irréguliers.

Caractères cristallographiques. — Prismes orthorhombiques, très forte biréfringence.

---

(1) A. Ditte. *Ann. chim. phys.*

(2) H. Grandeau. *Ann. chim. phys.* (6), t. VIII, p. 225.

J'ai trouvé à l'analyse les nombres suivants :
Densité 4,1 à 20°.

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $PhO^5, 2\,U^2O^3, KO$.
PhO^5..	17,40	17,10	17,47
U^2O^3..	71,11	71,08	70,93
KO...	11,47	11,33	11,60
	99,98	99,51	100,00

L'addition de chlorure de potassium favorise la cristallisation. De même que dans le cas du métaphosphate de potasse, si la quantité de chlorure est trop considérable, il peut se former de l'uranate de potasse, dont les lamelles cristallines sont facilement reconnaissables. Cet uranate est en grande partie dissous par l'eau contenant du phosphate de potasse.

Quand la quantité de chlorure alcalin ne dépasse pas une certaine limite, il ne s'en forme pas.

Le phosphate d'urane donne le même produit que l'oxyde. L'action des chlorures est la même.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tripotassique fondu avec du sesquioxyde d'urane donne de gros prismes du sel :

$$PhO^5, U^2O^3, 2\,KO$$

Caractères cristallographiques. Cristaux jaunes, fortement maclés, dispersion assez faible. Il ne nous a pas été possible de déterminer leur système.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $PhO^5, U^2O^3, 2 KO$
PhO^5..	22,38	22,71	22,90
U^2O^3..	46,50	46,08	46,25
KO....	30,25	30,24	30,45
	99,13	99,03	100,00

Densité 3,7 à 20°.

Nous n'avons pas observé la formation d'uranate de potasse, bien que la potasse se trouve en excès dans le phosphate alcalin.

Le chlorure de potassium donne les mêmes résultats que précédemment, nous n'y reviendrons pas.

PHOSPHATES DE SOUDE.

Métaphosphate de soude. — Le sesquioxyde d'urane, ou tout autre oxyde d'urane, donne avec le métaphosphate de soude fondu, le pyrophosphate :

$$PhO^5, U^2O^3, NaO$$

analogue au composé correspondant de potasse.

Caractères cristallographiques. — Prismes jaune de soufre, brillants, extinctions obliques, à 30°.

Prismes monocliniques.

Densité 4,2 à 20°.

L'analyse donne les résultats qui suivent :

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour PhO^5, U^2O^3, NaO
PhO^5	28,60	28,56	28,86
U^2O^3............	58,40	58,32	58,54
NaO (par diff.).	13,00	13,12	12,60
			100,00

Le chlorure de sodium se comporte comme le chlorure de potassium dans ce qui précède.

Pyrophosphate de soude. — Le pyrophosphate de soude en fusion dissout de grandes quantités de sesquioxyde d'urane, en ne donnant que des produits solubles dans l'eau, si l'on n'a pas atteint la saturation.

Si la quantité d'oxyde employée est suffisante, on obtient en reprenant par l'eau, le sel double :

$$PhO^5, U^2O^3, 2\ NaO$$

Caractères cristallographiques. — Ce sel se présente sous forme de cristaux dendritiques, présentant parfois des inclusions cubiques. Ces cristaux ne dépolarisent pas la lumière. Ils sont probablement cubiques.

L'analyse conduit aux résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$PhO^5, U^2O^3, 2\ NaO$
PhO^5...........	25,85	25,54	25,63
U^2O^3...........	51,25	51,71	51,99
NaO (par diff.).	22,90	22,75	22,38
			100,00

Le chlorure de sodium en faible quantité favorise la cristallisation. Si, dans son emploi, on dépasse une certaine limite, on obtient des cristaux d'uranate de soude, mêlés aux cristaux du sel précédent.

Le phosphate d'urane se comporte comme l'oxyde.

Orthophosphate de soude. — Le phosphate trisodique fournit avec le sesquioxyde d'urane les mêmes produits que le pyrophosphate de soude, mais avec quelques cristaux d'uranate de soude.

Nous n'avons pas pu obtenir avec la soude le phosphate $PhO^5,2U^2O^3,NaO$ correspondant à celui de potasse.

En résumé, l'urane donne avec la potasse les trois sels doubles suivants :

$$PhO^5, U^2O^3, KO \qquad PhO^5, 2\,U^2O^3, KO$$
$$PhO^5, U^2O^3, 2\,KO.$$

correspondant aux méta, pyro et orthophosphate de potasse.

Elle donne avec la soude les deux sels :

$$PhO^5, U^2O^3, NaO \text{ et } PhO^5, U^2O^3, 2\,NaO$$

La forme de son composé $PhO^5,U^2O^3,2KO$ la différencie de tous les autres métaux que nous avons étudiés jusqu'à présent.

GLUCINE.

La glucine que j'ai employée, a été extraite de résidus de gadolinite, dont on avait déjà retiré les métaux de la cérite et de l'yttria.

J'ai dissous les résidus, qui se composaient surtout de fer, de manganèse, avec un peu de glucine et d'impuretés, dans de l'acide chlorhydrique, j'ai ensuite précipité la liqueur par l'ammoniaque, et j'ai mis le tout à digérer avec une solution concentrée de carbonate d'amoniaque.

La liqueur filtrée est soumise à l'action de la chaleur qui détruit le carbonate d'ammoniaque, il se fait par suite un abondant précipité de carbonate de glucine. Un peu de cuivre, qui se trouve aussi dans les résidus, reste dans la liqueur à la faveur d'un petit excès d'ammoniaque qui n'est pas chassé complètement par la chaleur.

On filtre et on lave à l'eau bouillante, il reste du carbonate de glucine pur.

Analyse. — L'analyse du phosphate de glucine présente non moins de difficulté que celle du phosphate d'urane.

La méthode que j'ai utilisée est due à M. Hautefeuille qui l'a employée pour le dosage de la glucine dans l'émeraude.

La matière à analyser est dissoute dans la plus petite quantité possible d'acide, et on évapore au besoin au bain de sable, de façon à réduire le plus possible la proportion d'acide libre dans la liqueur.

La liqueur neutralisée par l'ammoniaque sans excès est ensuite traitée par du sulfhydrate de sulfure d'ammoniaque, chargé d'acide sulfhydrique ; on fait au besoin passer un courant d'acide sulfhydrique, pour saturer d'une manière complète toute l'ammoniaque libre.

Dans ces conditions, la glucine se précipite. On attend vingt-quatre heures, on filtre, on lave, toute la glucine se trouve sur le filtre, exempte d'acide phosphorique.

Dans la liqueur, on dose l'acide phosphorique par la mixture, après s'être débarrassé par la chaleur de l'hydrogène sulfuré en excès.

La potasse se dose à la façon ordinaire.

PHOSPHATES DE POTASSE.

Métaphosphate de potasse. — Le métaphosphate de potasse donne avec la glucine un phosphate double, en aiguilles visibles à l'œil nu, que l'on sépare par l'eau acidulée par l'acide acétique.

Ce composé va être décrit à propos du pyrophosphate de potasse.

Il répond à la formule :

$$PhO^5, 2\,GlO, KO.$$

Pyrophosphate de potasse. — La glucine se dissout également bien dans le pyrophosphate de potasse en donnant le sel :

$$PhO^5, 2\,GlO, KO.$$

que M. H. Grandeau a obtenu par le procédé qui lui a servi pour l'urane.

Caractères cristallographiques. — Prismes orthorhombiques, l'angle des axes optiques est d'environ 30°.

Bissectrice aiguë positive.

L'analyse fournit les nombres suivants :

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $PhO^5, 2\,GlO, KO.$
PhO^5.	49,27	49,54	49,65
GlO ..	17,17	17,36	17,49
KO....	31,83	31,49	32.36
	68,27	68,99	100,00

L'emploi de chlorure alcalin favorise la cristallisation et permet d'obtenir des aiguilles très nettes, visibles à l'œil nu.

Nous avons considéré la glucine comme un protoxyde, dans le cas où on la considérerait comme un sesquioxyde, la formule précédente deviendrait :

$$3\,PhO^5, 2\,Gl'^2O^3, 3\,KO.$$

Dans laquelle on aurait Gl' = 6,75.

Orthophosphate de potasse. — Le phosphate tribasique de potasse dissout la glucine en donnant de petits cristaux courts, brillants, mais dont l'analyse indique l'identité avec le produit précédent :

$$PhO^5, 2\,GlO, KO.$$

D'ailleurs les propriétés cristallographiques les identifient complètement avec le sel qui précède.

L'addition de chlorure alcalin permet d'obtenir des prismes plus allongés, et semblables d'aspect à ceux que donne le pyrophosphate.

PHOSPHATES DE SOUDE.

Métaphosphate de soude. — Le métaphosphate de soude fondu nous a donné un sel qui se présente en lamelles hexagonales, quelquefois en étoiles à six branches assez semblables aux cristaux de neige.

Comme ce produit est presque insoluble dans les acides, nous n'avons pu recourir pour son analyse à la méthode précédente.

Voici la façon dont nous avons opéré, et qui nous a donné de très bons résultats :

On fond la matière avec quatre fois son poids de carbonate de soude. Il se forme du carbonate de glucine et du phosphate de soude.

On reprend par l'eau, le carbonate de glucine reste insoluble, mais comme il passe au travers du filtre, on le dissout dans le carbonate d'ammoniaque.

Dans la liqueur alcaline, on précipite l'acide phosphorique par la mixture magnésienne, on filtre après vingt-quatre heures de repos, et puis on soumet la liqueur filtrée à l'ébullition, on précipite ainsi toute la glucine à l'état de carbonate de glucine que l'on lave à l'eau bouillante, que l'on sèche, puis calcine et pèse. On a ainsi le poids de glucine pure.

Voici les résultats que nous a fournis l'analyse :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	PhO^5, GlO, NaO.
PhO^5........	61,26	61,84	62,01
GlO	10,58	10,63	10,91
NaO (par diff.)	28,16	27,53	27,08
			100,00

M. Wallroth aurait obtenu dans les mêmes conditions le sel que nous allons décrire à propos du pyrophosphate de soude.

Pyrophosphate de soude. — 1° Le pyrophosphate de soude fondu donne avec la glucine le sel :

$$PhO^5, 2\ GlO, NaO.$$

Caractères cristallographiques. — Prismes incolores, striés, comme cannelés, à extinctions longitudinales.

Peu solubles dans les acides étendus.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	PhO^5, 2 GlO, NaO
PhO^5	55,94	55,48	55,90
GlO............	19,44	19,67	19,69
NaO (par diff.)	24,62	24,85	24,41
			100,00

Ces cristaux sont souvent mêlés de ceux que nous allons décrire et dont on les débarrasse par les acides.

2° En augmentant la quantité d'oxyde employé, on obtient des cristaux en feuilles de fougères, ne dépolarisant pas la lumière, probablement cubiques, qui répondent à la formule :

$$PhO^5, GlO, 2\ NaO$$

Ces cristaux sont solubles dans les acides étendus.

Comme ils sont mêlés fréquemment des cristaux qui précèdent on ne pourrait les analyser, si on ne pouvait les obtenir purs avec l'orthophosphate de soude.

L'emploi de chlorure de sodium détermine la formation du premier composé.

$$PhO^5, 2\ GlO, NaO$$

Orthophosphate de soude. — Le phosphate tribasique de soude donne avec la glucine le sel

$$PhO^5, GlO, 2\ NaO$$

L'emploi d'une quantité ménagée de chlorure de sodium permet d'obtenir des formes plus nettes.

Un excès de chlorure alcalin déterminerait la formation du sel $PhO^5, 2\ GlO, NaO$.

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $PhO^5, GlO, 2\ NaO$.
PhO^5........	48,70	48,54	48,80
GlO...........	8,36	8,41	8,59
NaO (par diff.).	42,94	43,05	42,61
			100,00

En résumé nous voyons que la glucine donne des phosphates doubles de la forme

$$PhO^5, 2\ MO, KO \qquad PhO^5, 2\ MO, NaO$$

et surtout

$$PhO^5, MO, 2\ NaO$$

qui caractérisent les métaux de la série magnésienne, à laquelle on peut la rapporter.

RÉSUMÉ.

De l'étude que nous venons de faire des quatre métaux qui précèdent, nous pouvons tirer quelques conclusions qui s'ajoutent à celles que nous ont fournies les métaux dont nous nous sommes occupé antérieurement.

Ainsi, par exemple, tous les métaux étudiés jusqu'à présent sont susceptibles de fournir avec la potasse un phosphate double de la forme :

$$PhO^5, 2\,MO, KO.$$

Si nous cherchons à établir quelques analogies entre chacun de ces métaux, et ceux dont nous avons donné les composés antérieurement, nous remarquerons :

1° Que le cuivre se rapproche des bioxydes par ses composés :

$$3\,PhO^5, 8\,MO, KO \text{ et } 3\,PhO^5, 6\,MO, 6\,NaO$$

ainsi que par la production d'oxyde cristallisé.

2° Que le plomb se rapproche nettement des alcalino-terreux par ses sels.

$$PhO^5, 2\,MO \text{ et } 9\,PhO^5, 10\,MO, 8\,NaO.$$

3° Que l'urane forme un groupe à part, car on ne peut le rattacher à aucun des métaux précédemment étudiés.

4° Que la glucine peut être rattachée à la série magnésienne.

Vu : Bon à imprimer,
Le Président de la thèse,
A. RICHE.

Vu : le Directeur de l'Ecole,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :
Le vice-recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.




IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE